

## 日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 2月 1日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第024079号

出 願 人

Applicant(s):

帝人化成株式会社

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 3月 3日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3011678

【書類名】 特許願

【整理番号】 P32333

【提出日】 平成11年 2月 1日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D183/00  
C09D133/00  
C08L 69/00

【発明の名称】 表面を保護された透明プラスチック成形体

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町 1 丁目 2 番 2 号 帝人化成株式会  
社内

【氏名】 浴中 達矢

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町 1 丁目 2 番 2 号 帝人化成株式会  
社内

【氏名】 今中 嘉彦

【特許出願人】

【識別番号】 000215888

【氏名又は名称】 帝人化成株式会社

【代表者】 安居 祥策

【代理人】

【識別番号】 100077263

【弁理士】

【氏名又は名称】 前田 純博

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011534

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9702397

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

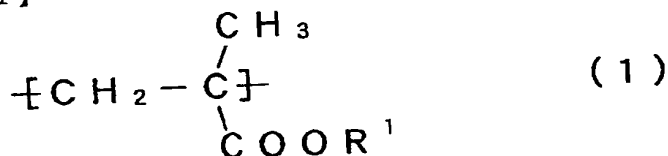
【発明の名称】 表面を保護された透明プラスチック成形体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明プラスチック基材表面に、

第 1 層として、塗膜樹脂の少なくとも 50 重量%がアクリル樹脂であって、且つ該アクリル樹脂は、下記式 (1)

【化 1】



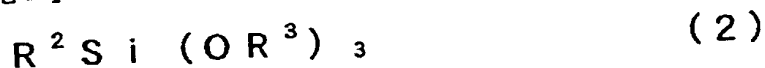
(但し、式中  $\text{R}^1$  は炭素数 1~4 のアルキル基である。)

で示される繰返し単位を 50 モル%以上含むアクリル樹脂である塗膜樹脂を積層し、次いで、その上に第 2 層として、

(A) コロイダルシリカ (a 成分)、

(B) 下記式 (2) で表わされるトリアルコキシシランの加水分解縮合物 (b 成分)

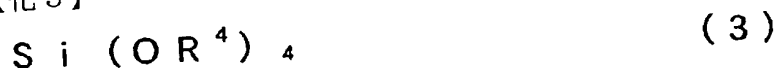
【化 2】



(但し、式中  $\text{R}^2$  は炭素数 1~4 のアルキル基、ビニル基、またはメタクリロキシ基、アミノ基、グリシドキシ基、3, 4-エポキシシクロヘキシル基からなる群から選ばれる 1 以上の基で置換された炭素数 1~3 のアルキル基であり、 $\text{R}^3$  は炭素数 1~4 のアルキル基である。)

および (C) 下記式 (3) で表わされるテトラアルコキシシランの加水分解縮合物 (c 成分)

【化 3】



(但し、式中  $\text{R}^4$  は炭素数 1~4 のアルキル基である。)

からなるオルガノシロキサン樹脂を熱硬化した塗膜層を積層してなることを特徴とする表面を保護された透明プラスチック成形体。

【請求項 2】 第 1 層中のアクリル樹脂が、前記式 (1) および下記式 (4)

【化 4】

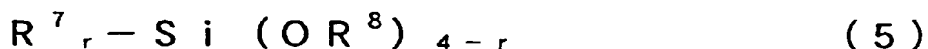


(但し、式中 X は水素原子もしくはメチル基であり、 $\text{R}^5$  は炭素数 2 ～ 5 のアルキレン基であり、 $\text{R}^6$  は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基であり、 $n$  は 0 または 1 の整数である。)

で示される繰り返し単位からなる共重合体であり、且つ前記式 (1) で示される繰り返し単位と前記式 (4) で示される繰り返し単位のもル比が 99.99 : 0.01 ～ 50 : 50 の範囲である請求項 1 記載の表面を保護された透明プラスチック成形体。

【請求項 3】 第 1 層の塗膜樹脂が、下記式 (5)

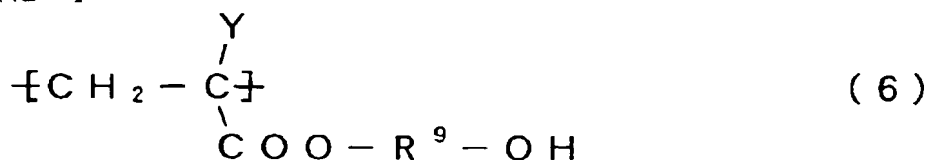
【化 5】



(但し、式中  $\text{R}^7$  は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、ビニル基、またはメタクリロキシ基、アミノ基、グリシドキシ基、3, 4 - エポキシシクロヘキシル基からなる群から選ばれる 1 以上の基で置換された炭素数 1 ～ 3 のアルキル基であり、 $\text{R}^8$  は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基であり、 $r$  は 0 ～ 2 の整数である。)

で表わされる化合物の加水分解縮合物 1 ～ 40 重量% ( $\text{R}^7_r - \text{SiO}_{4-r/2}$  に換算した重量) と、前記式 (1) および下記式 (6)

【化 6】



(但し、式中 Y は水素原子もしくはメチル基であり、 $R^9$  は炭素数 2 ～ 5 のアルキレン基である。)

で示される繰り返し単位からなる共重合体であり、且つ前記式 (1) で示される繰り返し単位と前記式 (6) で示される繰り返し単位のマール比が 99 : 1 ～ 50 : 50 であるアクリル樹脂 99 ～ 60 重量%との混合物または反応物、およびかかる混合物または反応物 100 重量部に対してメラミン樹脂 0 ～ 20 重量部からなる塗膜樹脂である請求項 1 記載の表面を保護された透明プラスチック成形体。

【請求項 4】 第 2 層が、

(A) コロイダルシリカ (a 成分)、

(B) 前記式 (2) で表わされるトリアルコキシシランの加水分解縮合物 (b 成分) および

(C) 前記式 (3) で表わされるテトラアルコキシシランの加水分解縮合物 (c 成分)

からなるオルガノシロキサン樹脂であって a 成分が 5 ～ 45 重量%、b 成分が  $R_2SiO_{3/2}$  に換算して 50 ～ 80 重量%、c 成分が  $SiO_2$  に換算して 2 ～ 30 重量%であるオルガノシロキサン樹脂を熱硬化させた塗膜層である請求項 1 記載の表面を保護された透明プラスチック成形体。

【請求項 5】 Calibrase 社製 CS-10F 摩耗輪を使用し、荷重 500 g 下 1000 回転のテーバー摩耗試験 (ASTM D1044) を行い、その試験前後のヘーズ値の変化が 2% 以下である請求項 1 記載の表面を保護された透明プラスチック成形体。

【請求項 6】 透明プラスチック基材がポリカーボネート樹脂である請求項 1 記載の表面を保護された透明プラスチック成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は表面を保護された透明プラスチック成形体に関する。さらに詳しくは透明プラスチック基材にアクリル樹脂を主とする層とオルガノシロキサンの硬化物層とを順次積層することにより、耐摩耗性が著しく改善されたプラスチック成

形体に関する。

【0002】

【従来の技術】

プラスチック材料は、耐衝撃性、軽量性、加工性等の特長を生かして、多方面の用途で使用されている。特に、透明プラスチックであるアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、スチレン系樹脂等はガラスの代替として幅広く利用されている。しかし、これらの樹脂は耐摩耗性に乏しく表面が傷つきやすく、また溶剤に侵されやすい等の欠点を有している。

【0003】

近年、その軽量性、安全性を活かして窓ガラス、殊に自動車の窓ガラスに有機ガラスとして透明プラスチックシートを適用しようとする動きがある。このような用途に透明プラスチックシートを適用する場合、例えば前面ガラスではワイパー作動時のすり傷発生を防止する必要がある、サイドウィンドーではウィンドー昇降時のすり傷発生を防止する必要がある。このような用途ではガラス並みの特に高いレベルの耐摩耗性が要求される。

【0004】

これらの欠点を改良する目的で、従来からプラスチックの表面にシロキサン系の硬化被膜を被覆することにより耐摩耗性を改良する数多くの提案がなされてきている。例えば特開昭51-2736号公報および特開昭55-94971号公報にはトリヒドロキシシラン部分縮合物とコロイダルシリカからなるコーティング用組成物が記載されている。また、特開昭48-26822号公報および特開昭51-33128号公報にはアルキルトリアルコキシシランとテトラアルコキシシランとの部分縮合物を主成分とするコーティング用組成物が記載されている。さらに特開昭63-278979号公報および特開平1-306476号公報にはアルキルトリアルコキシシランとテトラアルコキシシランとの縮合物にコロイド状シリカを添加したコーティング用組成物が記載されている。

【0005】

しかしながら、これらのコーティング用組成物から得られる硬化被膜を透明プラスチック基材に積層したものはある程度の優れた耐摩耗性を有しているが、特

に自動車窓ガラス等の用途に対して耐摩耗性は十分でなく、さらなる耐摩耗性の改良が求められている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、従来にない高いレベルの耐摩耗性を付与しうる硬化被膜で表面を保護された透明プラスチック成形体を提供することにある。

本発明者は、この目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、透明プラスチック基材表面にアクリル樹脂を主とする第1層とコロイダルシリカ、トリアルコキシシラン加水分解縮合物およびテトラアルコキシシラン加水分解縮合物からなるオルガノシロキサン樹脂を熱硬化してなる第2層を第1層から順次積層することにより、従来にない高いレベルの耐摩耗性を付与しうる硬化被膜で表面を保護された透明プラスチック成形体が見出され、本発明に到達した。

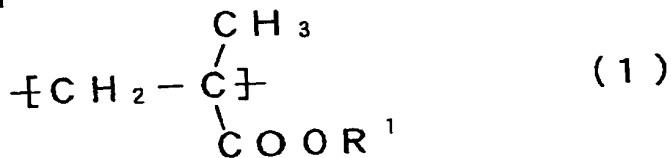
【0007】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明によれば、透明プラスチック基材表面に、  
第1層として、塗膜樹脂の少なくとも50重量%がアクリル樹脂であって、且つ該アクリル樹脂は、下記式(1)

【0008】

【化7】



【0009】

(但し、式中 $R^1$ は炭素数1~4のアルキル基である。)

で示される繰り返し単位を50モル%以上含むアクリル樹脂である塗膜樹脂を積層し、次いで、その上に第2層として、

(A) コロイダルシリカ (a成分)、

(B) 下記式(2)で表わされるトリアルコキシシランの加水分解縮合物 (b成分)



【0010】

【化8】



【0011】

(但し、式中 $R^2$ は炭素数1～4のアルキル基、ビニル基、またはメタクリロキシ基、アミノ基、グリシドキシ基、3,4-エポキシシクロヘキシル基からなる群から選ばれる1以上の基で置換された炭素数1～3のアルキル基であり、 $R^3$ は炭素数1～4のアルキル基である。)

および(C)下記式(3)で表わされるテトラアルコキシシランの加水分解縮合物(c成分)

【0012】

【化9】



【0013】

(但し、式中 $R^4$ は炭素数1～4のアルキル基である。)

からなるオルガノシロキサン樹脂を熱硬化した塗膜層を積層してなることを特徴とする表面を保護された透明プラスチック成形体が提供される。

【0014】

本発明において、第1層として、透明プラスチック基材表面に積層される塗膜樹脂は、その少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも60重量%、より好ましくは少なくとも70重量%がアクリル樹脂である。アクリル樹脂が50重量%より少なくなると、透明プラスチック基材および第2層のオルガノシロキサン樹脂熱硬化層との密着性が劣り好ましくない。

【0015】

また、上記アクリル樹脂は、前記式(1)で示される繰返し単位を50モル%以上、好ましくは60モル%以上、より好ましくは70モル%以上含むアクリル樹脂である。アクリル樹脂中の前記式(1)で示される繰返し単位が50モ

ル%未満では、透明プラスチック基材および第2層のオルガノシロキサン樹脂熱硬化層との密着性が劣り好ましくない。

【0016】

上記アクリル樹脂は、50モル%以上のアルキルメタクリレートモノマーと50モル%以下のビニル系モノマーを重合して得られるポリマーである。アルキルメタクリレートモノマーとしては、具体的にメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレートおよびブチルメタクリレートが挙げられ、これらは単独または2種以上を混合して使用できる。なかでもメチルメタクリレートおよびエチルメタクリレートが好ましい。

【0017】

また、他のビニル系モノマーとしてはアルキルメタクリレートモノマーと共重合可能なものであり、殊に接着性あるいは耐候性等の耐久性の面で、アクリル酸、メタクリル酸またはそれらの誘導体が好ましく使用される。具体的にはアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミド、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられ、これらは単独または2種以上を混合して使用できる。また、アクリル樹脂の2種以上を混合した混合物であってもよい。

【0018】

また、かかるアクリル樹脂は、熱硬化型であることが好ましく、0.01モル%~50モル%の架橋性の反応基を持つビニル系モノマーを含有することが望ましい。かかる架橋性の反応基を持つビニル系モノマーとしてはアクリル酸、メタクリル酸、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ビニルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピル

トリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

【0019】

上記アクリル樹脂の分子量は、重量平均分子量で20,000以上が好ましく、50,000以上がより好ましく、また、重量平均分子量で1千万以下のものが好ましく使用される。かかる分子量範囲の上記アクリル樹脂は、第1層としての密着性や強度などの性能が十分に発揮され好ましい。

また、上記アクリル樹脂の好ましい態様として、前記式(1)および下記式(4)

【0020】

【化10】



【0021】

(但し、式中Xは水素原子もしくはメチル基であり、 $\text{R}^5$ は炭素数2～5のアルキレン基であり、 $\text{R}^6$ は炭素数1～4のアルキル基であり、nは0または1の整数である。)

で示される繰り返し単位からなる共重合体であり、且つ前記式(1)で示される繰り返し単位と前記式(4)で示される繰り返し単位のマール比が99.99:0.01～50:50の範囲であり、好ましくは99:1～60:40の範囲であり、より好ましくは97:3～70:30の範囲であるアクリル樹脂が採用される。このアクリル樹脂共重合体は、第1層として透明プラスチック基材表面に積層される塗膜樹脂の少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも70重量%、より好ましくは少なくとも90重量%であり、典型的には、塗膜樹脂が実質的にこのアクリル樹脂共重合体であることが望ましい。

【0022】

かかるアクリル樹脂は、アルキルメタクリレートモノマーとアルコキシシリル基を有するアクリレートまたはメタクリレートモノマーを上記範囲の割合で重合

して得られるコポリマーである。かかるアルコキシシリル基を有するアクリレートまたはメタクリレートモノマーとしては、具体的には、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランおよび3-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられ、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシランおよび3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランが好ましく、特に3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランが好ましく使用される。

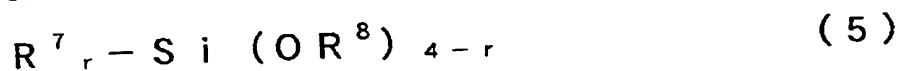
### 【0023】

アルコキシシリル基を有するアクリレートまたはメタクリレート系モノマーをアルキルメタクリレートモノマーに共重合して得られたアクリル樹脂を使用することにより、第2層のオルガノシロキサン樹脂熱硬化層との接着性がより高まり、透明プラスチック成形体の耐熱水性がさらに向上し、また、上記割合の範囲で共重合したものは、ゲル化し難く保存安定性に優れる。かかる共重合体は、アルコキシシリル基を有するため、第2層と構造的に類似しており親和性があるため、第2層との密着性がより高まるものと推定される。

また、上記第1層の塗膜樹脂の好ましい態様としては、下記式(5)

### 【0024】

【化11】

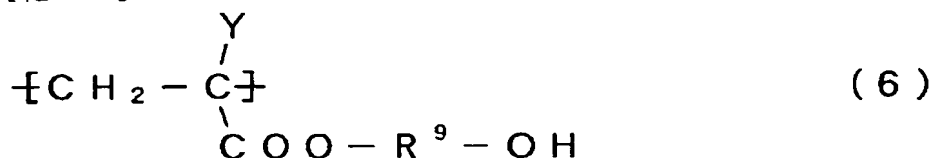


### 【0025】

(但し、式中 $R^7$ は炭素数1~4のアルキル基、ビニル基、またはメタクリロキシ基、アミノ基、グリシドキシ基、3,4-エポキシシクロヘキシル基からなる群から選ばれる1以上の基で置換された炭素数1~3のアルキル基であり、 $R^8$ は炭素数1~4のアルキル基であり、 $r$ は0~2の整数である。)で表わされる化合物の加水分解縮合物1~40重量% ( $R^7_r - SiO_{4-r/2}$ に換算した重量)と、前記式(1)および下記式(6)

【0026】

【化12】



【0027】

(但し、式中Yは水素原子もしくはメチル基であり、R<sup>9</sup>は炭素数2～5のアルキレン基である。)

で示される繰り返し単位からなる共重合体であり、且つ前記式(1)で示される繰り返し単位と前記式(6)で示される繰り返し単位のマール比が99:1～50:50であるアクリル樹脂99～60重量%との混合物または反応物が好ましく使用される。

【0028】

前記式(5)で表わされるアルコキシシランとしては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ*n*-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ*n*-ブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられ、なかでもアルキルトリアルコキシシランが好ましく、特にメチルトリメトキシシランおよびメチルトリエトキシシランが好ましい。これらは単独もしくは混合して使用できる。

## 【0029】

このアルコキシシランの加水分解縮合物は酸性条件下、アルコキシシランのアルコキシ基1当量に対して通常0.2~4当量、好ましくは0.5~2当量、さらに好ましくは1~1.5当量の水を用いて20~40℃で1時間~数日間加水分解縮合反応させることによって得られる。該加水分解縮合反応には酸が使用され、かかる酸としては塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、亜硝酸、過塩素酸、スルファミン酸等の無機酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、シュウ酸、コハク酸、マレイン酸、乳酸、パラトルエンスルホン酸等の有機酸が挙げられ、酢酸や塩酸などの揮発性の酸が好ましい。該酸は無機酸を使用する場合は通常0.0001~2規定、好ましくは0.001~0.1規定の濃度で使用し、有機酸を使用する場合はトリアルコキシシラン100重量部に対して0.1~50重量部、好ましくは1~30重量部の範囲で使用される。

## 【0030】

また、前記式(1)で示される繰り返し単位と前記式(6)で示される繰り返し単位のモル比が99:1~50:50の範囲であり、好ましくは97:3~55:45の範囲であり、より好ましくは95:5~60:40の範囲であるヒドロキシ基を有するアクリル樹脂が採用される。かかる範囲内であれば、透明プラスチック成形体の耐熱水性が十分であり好ましい。

## 【0031】

かかるアクリル樹脂は、アルキルメタクリレートモノマーとヒドロキシ基を有するアクリレートまたはメタクリレートモノマーを上記範囲の割合で重合して得られるコポリマーである。かかるヒドロキシ基を有するアクリレートまたはメタクリレートモノマーとしては、具体的には、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレートおよび2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等が挙げられ、なかでも2-ヒドロキシエチルメタクリレートが好ましく採用される。

## 【0032】

前記アルコキシシランの加水分解縮合物と前記ヒドロキシ基を有するアクリル樹脂の混合量比は前者が1~40重量%、好ましくは5~30重量%（ただしR

$7_r - \text{SiO}_{4-r/2}$ に換算した重量)であり、後者が99～60重量%、好ましくは95～70重量%である。このような組成に調製することで、かかるアクリル樹脂からなる層は透明プラスチック基材および第2層のオルガノシロキサン樹脂熱硬化層との良好な密着性を保つことができる。また、前記アルコキシシランの加水分解縮合物と前記ヒドロキシ基を有するアクリル樹脂は、上記割合の範囲で混合させた混合物、あるいは一部縮合反応させた反応物が使用できる。

### 【0033】

また、上記アルコキシシランの加水分解縮合物とヒドロキシ基を有するアクリル樹脂の混合物または反応物に、密着性等の物性を改良する目的で、さらにメラミン樹脂を混合することも好ましく採用される。使用するメラミン樹脂としては、例えばヘキサメトキシメチルメラミンに代表される完全アルキル型メチル化メラミン、ヘキサメトキシメチルメラミンのメトキシメチル基の一部がメチロール基になったもの、イミノ基になったもの、ブトキシメチル基になったもの、あるいはヘキサブトキシメチルメラミンに代表される完全アルキル型ブチル化メラミン等が挙げられ、ヘキサメトキシメチルメラミンに代表される完全アルキル型メチル化メラミンが好ましく使用される。これらのメラミン樹脂は単独もしくは混合して使用できる。

### 【0034】

メラミン樹脂の好ましい配合量は、アルコキシシランの加水分解縮合物とヒドロキシ基を有するアクリル樹脂の混合物または反応物100重量部に対して1～20重量部が好ましく、3～15重量部がより好ましい。このような範囲で混合することにより、この塗膜樹脂層は透明プラスチック基材および第2層のオルガノシロキサン樹脂熱硬化層との良好な密着性を保つことができる。

### 【0035】

本発明に用いる上記塗膜樹脂(第1層)を形成する方法としては、アクリル樹脂等の塗膜樹脂成分および後述する光安定剤や紫外線吸収剤等の添加成分を、基材である透明プラスチックと反応したり該透明プラスチックを溶解したりしない揮発性の溶媒に溶解して、このコーティング組成物を透明プラスチック基材表面に塗布し、次いで該溶媒を加熱等により除去することにより行われる。必要であ

れば溶媒の除去後にさらに40～140℃に加熱して架橋性基を架橋させることも好ましく行われる。

【0036】

かかる溶媒としてはアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸エトキシエチル等のエステル類、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-エトキシエタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-ブトキシエタノール等のアルコール類、n-ヘキサン、n-ヘプタン、イソオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ガソリン、軽油、灯油等の炭化水素類、アセトニトリル、ニトロメタン、水等が挙げられ、これらは単独で使用してもよいし2種以上を混合して使用してもよい。かかるコーティング組成物中の塗膜樹脂からなる固形分の濃度は1～50重量%が好ましく、3～30重量%がより好ましい。

【0037】

また、上記コーティング組成物にはプラスチック基材の耐候性を改良する目的で光安定剤、紫外線吸収剤を含有することができる。

【0038】

該光安定剤としては、例えばビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)カーボネート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)サクシネート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-オクタノイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ジフェニルメタン-p,p'-ジカーバメート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ベンゼン-1,3-ジスルホネート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)フェニルホスファイト等のヒンダードアミン類、ニッケルビス(オクチルフェニル)サルファイド、ニッケルコンプレクス-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルリン酸モノエチラート、ニッケルジブチルジチオカーバ



メート等のニッケル錯体が挙げられる。これらの剤は単独もしくは2種以上を併用してもよく、塗膜樹脂100重量部に対して好ましくは0.1～50重量部、より好ましくは0.5～10重量部用いられる。

#### 【0039】

また、該紫外線吸収剤としては、例えば2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、2-(5'-メチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3'-tert-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ-tert-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール類、エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート等のシアノアクリレート類、フェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレート等のサリシレート類、ジエチル-p-メトキシベンジリデンマロネート、ビス(2-エチルヘキシル)ベンジリデンマロネート等のベンジリデンマロネート類が挙げられる。これらの剤は単独もしくは2種以上を併用してもよく、塗膜樹脂100重量部に対して好ましくは0.1～100重量部、より好ましくは0.5～50重量部用いられる。

#### 【0040】

上記コーティング組成物のプラスチック基材への塗布はバーコート法、ディップコート法、フローコート法、スプレーコート法、スピコート法、ローラーコート法等の方法を、塗装される基材の形状に応じて適宜選択することができる。かかるコーティング組成物が塗布された基材は、通常常温から該基材の熱変形温度以下の温度下で溶媒の乾燥、除去が行われ、さらに必要であれば溶媒の除去後に40～140℃に加熱して架橋性基を架橋させ、第1層として、上記塗膜樹脂を積層した透明プラスチック基材が得られる。

#### 【0041】

第1層の塗膜樹脂層の厚さは、透明プラスチック基材と第2層とを十分に接着

し、また、前記添加剤の必要量を保持し得るのに必要な膜厚であればよく、好ましくは0.1~10 $\mu$ mであり、より好ましくは1~5 $\mu$ mである。

【0042】

前記アクリル樹脂を主とする塗膜樹脂からなる第1層を形成することにより、第2層と透明プラスチック基材との密着性が良好となり、耐摩耗性および耐候性に優れた透明プラスチック成形体を得ることができる。

【0043】

本発明において、上記第1層の上に次いで積層される第2層は、コロイダルシリカ(a成分)、前記式(2)で表わされるトリアルコキシシランの加水分解縮合物(b成分)および前記式(3)で表わされるテトラアルコキシシランの加水分解縮合物(c成分)からなるオルガノシロキサン樹脂を熱硬化してなる塗膜層である。

【0044】

第2層は、好適には上記コロイダルシリカ、トリアルコキシシランの加水分解縮合物およびテトラアルコキシシランの加水分解縮合物からなるオルガノシロキサン樹脂固形分、酸、硬化触媒および溶媒からなるコーティング用組成物を用いて形成される。

【0045】

a成分のコロイダルシリカとしては直径5~200nm、好ましくは5~40nmのシリカ微粒子が水または有機溶媒中にコロイド状に分散されたものである。該コロイダルシリカは、水分散型および有機溶媒分散型のどちらでも使用できるが、水分散型のものを用いるのが好ましい。かかるコロイダルシリカとして、具体的には、酸性水溶液中で分散させた商品として日産化学工業(株)のスノーテックスO、塩基性水溶液中で分散させた商品として日産化学工業(株)のスノーテックス30、スノーテックス40、触媒化成工業(株)のカタロイドS30、カタロイドS40、有機溶剤に分散させた商品として日産化学工業(株)のMA-ST、IPA-ST、NBA-ST、IBA-ST、EG-ST、XBA-ST、NPC-ST、DMAC-ST等が挙げられる。

【0046】

b成分であるトリアルコキシシランの加水分解縮合物は、前記式(2)のトリアルコキシシランを加水分解縮合反応させたものである。

【0047】

かかるトリアルコキシシランとしては、例えばメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシランなどが挙げられ、これらは単独もしくは混合して使用できる。

【0048】

また、特に耐摩耗性に優れたコート層を形成するコーティング用組成物を得るためには70重量%以上がメチルトリアルコキシシランであることが好ましく、実質的に全量がメチルトリアルコキシシランであることがさらに好ましい。ただし密着性の改善、親水性、撥水性等の機能発現を目的として少量のメチルトリアルコキシシラン以外の上記トリアルコキシシラン類を添加することがある。

【0049】

c成分であるテトラアルコキシシランの加水分解縮合物は前記式(3)のテトラアルコキシシランを加水分解縮合反応させたものである。かかるテトラアルコキシシランとしては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラn-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラn-ブトキシシラン、テトライソブトキシシランなどが挙げられ、好ましくはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランである。これらのテトラアルコキシシランは単独もしくは混合して使用できる。

【0050】

b成分およびc成分は、該アルコキシシランの一部または全部が加水分解した

ものおよび該加水分解物の一部または全部が縮合反応した縮合物等の混合物であり、これらはゾルゲル反応をさせることにより得られるものである。

【0051】

a～c成分からなるオルガノシロキサン樹脂固形分は、以下の(1)および(2)からなるプロセスを経て調製することが、沈殿の生成がなく、より耐摩耗性に優れるコート層を得ることができ好ましく採用される。

【0052】

プロセス(1)：コロイダルシリカ分散液中で前記式(2)のトリアルコキシシランを酸性条件下加水分解縮合反応させる。

【0053】

ここで、トリアルコキシシランの加水分解反応に必要な水は水分散型のコロイダルシリカ分散液を使用した場合はこの分散液から供給され、必要であればさらに水を加えてもよい。トリアルコキシシラン1当量に対して通常1～10当量、好ましくは1.5～7当量、さらに好ましくは3～5当量の水が用いられる。

【0054】

前述のようにトリアルコキシシランの加水分解縮合反応は、酸性条件下で行う必要があり、かかる条件で加水分解を行なうために一般的には加水分解剤として酸が使用される。かかる酸は、予めトリアルコキシシランまたはコロイダルシリカ分散液に添加するか、両者を混合後に添加してもよい。また、該添加は1回或いは2回以上に分けることもできる。かかる酸としては塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、亜硝酸、過塩素酸、スルファミン酸等の無機酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、シュウ酸、コハク酸、マレイン酸、乳酸、パラトルエンスルホン酸等の有機酸が挙げられ、pHのコントロールの容易さの観点からギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、シュウ酸、コハク酸、マレイン酸等の有機カルボン酸が好ましく、酢酸が特に好ましい。

【0055】

かかる酸として無機酸を使用する場合は通常0.0001～2規定、好ましくは0.001～0.1規定の濃度で使用し、有機酸を使用する場合はトリアルコキシシラン100重量部に対して0.1～50重量部、好ましくは1～30重量

部の範囲で使用される。

【0056】

トリアルコキシシランの加水分解、縮合反応の条件は使用するトリアルコキシシランの種類、系中に共存するコロイダルシリカの種類、量によって変化するので一概には云えないが、通常、系の温度が20～40℃、反応時間が1時間～数日間である。

【0057】

プロセス(2)：(i) プロセス(1)の反応で得られた反応液に前記式(3)のテトラアルコキシシランを添加し、加水分解縮合反応せしめる、または(ii) プロセス(1)の反応で得られた反応液と、予め前記式(3)のテトラアルコキシシランを加水分解縮合反応せしめておいた反応液とを混合する。

【0058】

(i) プロセス(1)の反応で得られた反応液にテトラアルコキシシランを添加し加水分解縮合反応せしめる場合、この加水分解縮合反応は酸性条件下で行われる。プロセス(1)の反応で得られた反応液は通常、酸性で水を含んでいるのでテトラアルコキシシランはそのまま添加するだけでもよいし、必要であればさらに水、酸を添加してもよい。かかる酸としては前記した酸と同様のものが使用され、酢酸や塩酸などの揮発性の酸が好ましい。該酸は無機酸を使用する場合は通常0.0001～2規定、好ましくは0.001～0.1規定の濃度で使用し、有機酸を使用する場合はテトラアルコキシシラン100重量部に対して0.1～50重量部、好ましくは1～30重量部の範囲で使用される。

【0059】

加水分解反応に必要な水はテトラアルコキシシラン1当量に対して通常1～100当量、好ましくは2～50当量、さらに好ましくは4～30当量の水が用いられる。

【0060】

テトラアルコキシシランの加水分解、縮合反応の条件は使用するテトラアルコキシシランの種類、系中に共存するコロイダルシリカの種類、量によって変化するので一概には云えないが、通常、系の温度が20～40℃、反応時間が10分

間～数日間である。

#### 【0061】

一方、(ii) プロセス(1)の反応で得られた反応液と、予め前記式(3)のテトラアルコキシシランを加水分解縮合反応せしめておいた反応液とを混合する場合は、まずテトラアルコキシシランを加水分解縮合させる必要がある。この加水分解縮合反応は酸性条件下、テトラアルコキシシラン1当量に対して通常1～100当量、好ましくは2～50当量、さらに好ましくは4～20当量の水を用いて20～40℃で1時間～数日反応させることによって行われる。該加水分解縮合反応には酸が使用され、かかる酸としては前記した酸と同様のものが挙げられ、酢酸や塩酸などの揮発性の酸が好ましい。該酸は無機酸を使用する場合は通常0.0001～2規定、好ましくは0.001～0.1規定の濃度で使用し、有機酸を使用する場合はテトラアルコキシシラン100重量部に対して0.1～50重量部、好ましくは1～30重量部の範囲で使用される。

#### 【0062】

前記オルガノシロキサン樹脂固形分であるa～c成分の各成分の混合割合はコーティング用組成物溶液の安定性、得られる硬化膜の透明性、耐摩耗性、耐擦傷性、密着性及びクラック発生の有無等の点から決められ、好ましくはa成分が5～45重量%、b成分が $R^2SiO_{3/2}$ に換算して50～80重量%、c成分が $SiO_2$ に換算して2～30重量%で用いられ、さらに好ましくは該a成分が15～35重量%、該b成分が $R^2SiO_{3/2}$ に換算して55～75重量%、該c成分が $SiO_2$ に換算して3～20重量%である。

#### 【0063】

上記第2層に使用されるコーティング用組成物は通常さらに硬化触媒を含有する。かかる触媒としては、ギ酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、酒石酸、コハク酸等の脂肪族カルボン酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、ベンジルトリメチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩等の4級アンモニウム塩が挙げられ、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸ベンジルトリメチルアンモニウムが好ましく使用される。コロイダルシリカとして塩基性水分散型コロイダルシリカを使用し、アルコキシシ

ランの加水分解の際に酸として脂肪族カルボン酸を使用した場合には、該コーティング用組成物中に既に硬化触媒が含有されていることになる。必要含有量は硬化条件により変化するが、a～c成分からなるオルガノシロキサン樹脂固形分100重量部に対して、硬化触媒が好ましくは0.01～10重量部であり、より好ましくは0.1～5重量部である。

#### 【0064】

前記第2層のコーティング用組成物に用いられる溶媒としては前記オルガノシロキサン樹脂固形分が安定に溶解することが必要であり、そのためには少なくとも20重量%以上、好ましくは50重量%以上がアルコールであることが望ましい。かかるアルコールとしては、例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-エトキシエタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-ブトキシエタノール等が挙げられ、炭素数1～4の低沸点アルコールが好ましく、溶解性、安定性及び塗工性の点で2-プロパノールが特に好ましい。該溶媒中には水分散型コロイダルシリカ中の水で該加水分解反応に関与しない水分、アルコキシシランの加水分解に伴って発生する低級アルコール、有機溶媒分散型のコロイダルシリカを使用した場合にはその分散媒の有機溶媒、コーティング用組成物のpH調節のために添加される酸も含まれる。pH調節のために使用される酸としては塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、亜硝酸、過塩素酸、スルファミン酸等の無機酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、シュウ酸、コハク酸、マレイン酸、乳酸、パラトルエンスルホン酸等の有機酸が挙げられ、pHのコントロールの容易さの観点からギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、シュウ酸、コハク酸、マレイン酸等の有機カルボン酸が好ましい。その他の溶媒としては水/アルコールと混和することが必要であり、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸エトキシエチル等のエステル類が挙げられる。溶媒はa～c成分からなるオルガノシロキサン樹脂固形分100重量部に対して好ましくは50～900重量部、より好ましくは150～700重量部である。

## 【0065】

第2層のコーティング用組成物は、酸及び硬化触媒の含有量を調節することによりpHを3.0～6.0、好ましくは4.0～5.5に調製することが望ましい。これにより、常温でのコーティング用組成物のゲル化を防止し、保存安定性を増すことができる。該コーティング用組成物は、通常数時間から数日間更に熟成させることにより安定な組成物になる。

## 【0066】

第2層のコーティング用組成物は、透明プラスチック基材上に形成された第1層上にコーティングされ、加熱硬化することにより第2層が形成される。コート方法としては、バーコート法、ディップコート法、フローコート法、スプレーコート法、スピンコート法、ローラーコート法等の方法を、塗装される基材の形状に応じて適宜選択することができる。かかる組成物が塗布された基材は、通常常温から該基材の熱変形温度以下の温度下で溶媒を乾燥、除去した後、加熱硬化する。かかる熱硬化は基材の耐熱性に問題がない範囲で高い温度で行う方がより早く硬化を完了することができ好ましい。なお、常温では、熱硬化が進まず、硬化被膜を得ることができない。これは、コーティング用組成物中のオルガノシロキサン樹脂固形分が部分的に縮合したものであることを意味する。かかる熱硬化の過程で、残留するSi-OHが縮合反応を起こしてSi-O-Si結合を形成し、耐摩耗性に優れたコート層となる。熱硬化は好ましくは50℃～200℃の範囲、より好ましくは80℃～160℃の範囲、さらに好ましくは100℃～140℃の範囲で、好ましくは10分間～4時間、より好ましくは20分間～3時間、さらに好ましくは30分間～2時間加熱硬化する。

## 【0067】

第2層の厚みは、通常2～10μm、好ましくは3～8μmである。コート層の厚みがかかる範囲であると、熱硬化時に発生する応力のためにコート層にクラックが発生したり、コート層と基材との密着性が低下したりすることがなく、本発明の目的とする十分な耐摩耗性を有するコート層が得られることとなる。

## 【0068】

さらに、本発明の第1層および第2層の上記コーティング用組成物には塗工性



並びに得られる塗膜の平滑性を向上する目的で公知のレベリング剤を配合することができる。配合量はコーティング用組成物 1 0 0 重量部に対して 0. 0 1 ~ 2 重量部の範囲が好ましい。また、本発明の目的を損なわない範囲で染料、顔料、フィラーなどを添加してもよい。

## 【 0 0 6 9 】

本発明で用いられる透明プラスチック基材としては、ヘーズ値が 1 0 % 以下のものであり、具体的にはポリカーボネート樹脂、ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ（エチレン-2, 6-ナフタレート）等のポリエステル樹脂、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリアリレート、ポリエーテルスルホンなどが挙げられる。第 1 層との接着性および優れた耐摩耗性を有する基材としての有用性等によりポリカーボネート樹脂、ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂が好ましく、特にポリカーボネート樹脂が好ましい。

## 【 0 0 7 0 】

かくして得られる本発明の表面を保護された透明プラスチック成形体は、アクリル樹脂層を主とする第 1 層並びにコロイダルシリカ、トリアルコキシシラン加水分解縮合物およびテトラアルコキシシラン加水分解縮合物からなるオルガノポリシロキサン樹脂を熱硬化してなる第 2 層を有することにより、従来にない高いレベルの耐摩耗性を持った成形体となる。

## 【 0 0 7 1 】

かかる透明プラスチック成形体は、航空機、車輛、自動車の窓、建設機械の窓、ビル、家、ガレージ、温室、アーケードの窓、前照灯レンズ、光学用のレンズ、ミラー、眼鏡、ゴーグル、遮音壁、信号機灯のレンズ、カーブミラー、風防、銘板、その他各種シート、フィルム等に好適に使用することができる。

## 【 0 0 7 2 】

また、本発明で得られる透明プラスチック成形体は、Calibrase社製 C S - 1 0 F 摩耗輪を使用し、荷重 5 0 0 g 下 1 0 0 0 回転のテーバー摩耗試験（A S T M D 1 0 4 4）を行い、その試験前後のヘーズ値の変化が 2 % 以下である。これは J I S 規格において、自動車前面窓ガラスの外側が、上記と同様の条件下に

おけるテーパー摩耗試験の試験前後のヘーズ値の変化が2%以下を要するという規格を、本発明で得られる透明プラスチック成形体が満足しており、かかる成形体は、殊に自動車用の窓ガラスとして好適に使用される。

【0073】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳述するが本発明はもとよりこれに限定されるものではない。なお、得られた透明プラスチック成形体は以下の方法によって評価した。また、実施例中の部および%は重量部および重量%を意味する。

【0074】

(1) 外観評価：目視にて試験片のコート層外観（異物の有無）、ひび割れ（クラック）の有無を確認した。

【0075】

(2) 密着性：コート層にカッターナイフで1mm間隔の100個の碁盤目を作りニチバン製粘着テープ（商品名“セロテープ”）を圧着し、垂直に強く引き剥がして基材上に残った碁盤目の数で評価した（JIS K5400に準拠）。

【0076】

(3) 耐擦傷性：試験片を#0000のスチールウールで擦った後、表面の傷つきの状態を目視により5段階で評価した。

- 1：500g荷重で10回擦っても全く傷つかない
- 2：500g荷重で10回擦ると僅かに傷つく
- 3：500g荷重で10回擦ると少し傷つく
- 4：500g荷重で10回擦ると傷つく
- 5：100g荷重で10回擦ると傷つく

【0077】

(4) 耐摩耗性：Calibrase社製CS-10Fの摩耗輪を用い、荷重500gで1000回転テーパー摩耗試験を行い、テーパー摩耗試験後のヘーズとテーパー摩耗試験前のヘーズとの差 $\Delta H$ を測定して評価した（ASTM D1044に準拠）。

（ヘーズ =  $T_d / T_t \times 100$ 、 $T_d$ ：散乱光線透過率、 $T_t$ ：全光線透過率）

## 【0078】

(5) 耐熱水性：試験片を沸騰水中に1時間浸漬した後のコート層の外観変化、密着性を評価した。

## 【0079】

(アクリル樹脂 (I) ~ (VII) の合成)

## [参考例1]

還流冷却器及び攪拌装置を備え、窒素置換したフラスコ中にメチルメタクリレート (以下MMAと略称する) 95.1部、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (以下MPTMSと略称する) 12.4部、アゾビスイソブチロニトリル (以下AIBNと略称する) 0.16部及び1,2-ジメトキシエタン200部を添加混合し、溶解させた。次いで、窒素気流中70℃で6時間攪拌下に反応させた。得られた反応液をn-ヘキサンに添加して再沈精製し、MMA/MPTMSの組成比95/5 (モル比) のコポリマー (アクリル樹脂 (I)) 86部を得た。該コポリマーの重量平均分子量はGPCの測定 (カラム; Shodex GPCA-804、溶離液; THF) からポリスチレン換算で120000であった。

## 【0080】

## [参考例2]

MMA 90.1部、MPTMS 24.8部を用いる以外は参考例1と同様にし、MMA/MPTMSの組成比90/10 (モル比) のコポリマー (アクリル樹脂 (II)) 95部を得た。該コポリマーの重量平均分子量はポリスチレン換算で150000であった。

## 【0081】

## [参考例3]

参考例1と同様のフラスコ中にMMA 90.1部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート (以下HEMAと略称する) 13部、AIBN 0.14部及び1,2-ジメトキシエタン200部を添加混合し、溶解させた。次いで、窒素気流中70℃で6時間攪拌下に反応させた。得られた反応液をn-ヘキサンに添加して再沈精製し、MMA/HEMAの組成比90/10 (モル比) のコポリマー (アク

リル樹脂 (III)) 80部を得た。該コポリマーの重量平均分子量はポリスチレン換算で180000であった。

【0082】

[参考例4]

MMA 70部、HEMA 39部、AIBN 0.18部を用いる以外は参考例3と同様にしてMMA/HEMAの組成比70/30 (モル比) のコポリマー (アクリル樹脂 (IV)) 90部を得た。該コポリマーの重量平均分子量はポリスチレン換算で80000であった。

【0083】

[参考例5]

参考例1と同様のフラスコ中にMMA 100.1部、AIBN 0.12部及び1, 2-ジメトキシエタン 200部を添加混合し、溶解させた。次いで、窒素気流中70℃で6時間攪拌下に反応させた。得られた反応液をn-ヘキサンに添加して再沈精製し、ポリメチルメタクリレート樹脂 (アクリル樹脂 (V)) 92部を得た。該ポリマーの重量平均分子量はポリスチレン換算で200000であった。

【0084】

[参考例6]

MMA 30部、MPTMS 173.6部、AIBN 0.2部を用いる以外は参考例1と同様にしてMMA/MPTMSの組成比30/70 (モル比) のコポリマー (アクリル樹脂 (VI)) 140部を得た。該コポリマーの重量平均分子量はポリスチレン換算で80000であった。

【0085】

[参考例7]

参考例1と同様のフラスコ中にエチルメタクリレート (以下EMAと略称する) 89.3部、MPTMS 49.6部、AIBN 0.16部及び1, 2-ジメトキシエタン 200部を添加混合し、溶解させた。次いで、窒素気流中70℃で6時間攪拌下に反応させた。得られた反応液をn-ヘキサンに添加して再沈精製し、EMA/MPTMSの組成比80/20 (モル比) のコポリマー (アクリル樹

脂 (V I I) ) 1 0 5 部を得た。該コポリマーの重量平均分子量はポリスチレン換算で 1 5 0 0 0 0 であった。

#### 【0 0 8 6】

##### [参考例 8]

参考例 1 と同様のフラスコ中に EMA 8 9 . 3 部、HEMA 2 6 部、A I B N 0 . 1 8 部及び 1 , 2 - ジメトキシエタン 2 0 0 部を添加混合し、溶解させた。次いで、窒素気流中 7 0 ° C で 6 時間攪拌下に反応させた。得られた反応液を n - ヘキサンに添加して再沈精製し、EMA / HEMA の組成比 8 0 / 2 0 (モル比) のコポリマー (アクリル樹脂 (V I I I) ) 9 0 部を得た。該コポリマーの重量平均分子量はポリスチレン換算で 6 0 0 0 0 であった。

#### 【0 0 8 7】

(オルガノシロキサン樹脂溶液の調製)

##### [参考例 9]

メチルトリメトキシシラン 1 4 2 部、蒸留水 7 2 部、酢酸 2 0 部を氷水で冷却下混合した。この混合液を 2 5 ° C で 1 時間攪拌し、イソプロパノール 1 1 6 部で希釈してメチルトリメトキシシラン加水分解縮合物溶液 (X) 3 5 0 部を得た。

#### 【0 0 8 8】

##### [参考例 1 0]

テトラエトキシシラン 2 0 8 部、0 . 0 1 N 塩酸 8 1 部を氷水で冷却下混合した。この混合液を 2 5 ° C で 3 時間攪拌し、イソプロパノール 1 1 部で希釈してテトラエトキシシラン加水分解縮合物溶液 (Y) 3 0 0 部を得た。

#### 【0 0 8 9】

##### [実施例 1]

(第 1 層用組成物) 前記アクリル樹脂 (I) 1 0 部をメチルイソブチルケトン 3 0 部および 2 - ブタノール 1 0 部からなる混合溶媒に溶解し、コーティング用組成物 (i - 1) を調製した。

#### 【0 0 9 0】

(第 2 層用組成物) 水分散型コロイダルシリカ分散液 (日産化学工業 (株) 製 スノーテックス 3 0 固形分濃度 3 0 重量%) 1 0 0 部に蒸留水 2 部、酢酸 2

0部を加えて攪拌し、この分散液に氷水浴で冷却下メチルトリメトキシシラン130部を加えた。この混合液を25℃で1時間攪拌して得られた反応液に、参考例10で得られたテトラエトキシシラン加水分解縮合物溶液(Y)30部および硬化触媒として酢酸ナトリウム2部を氷水冷却下で混合し、イソプロパノール200部で希釈してコーティング用組成物(ii-1)を得た。

## 【0091】

透明な0.5mm厚のポリカーボネート樹脂(以下PC樹脂と略称する)製シート上に、コーティング用組成物(i-1)をワイヤバーで(バーコート法)塗布し、25℃で20分間静置後、120℃で30分間熱硬化させた。第1層の膜厚は2.5μmだった。次いで、該シートの被膜表面上にコーティング用組成物(ii-1)をワイヤバー(バーコート法)で塗布し、25℃で20分間静置後、120℃で1時間熱硬化させた。第2層の膜厚は5.0μmだった。得られたPC樹脂成形体の評価結果を表3に示した。

## 【0092】

## [実施例2]

(第1層用組成物) 前記アクリル樹脂(II)10部をメチルイソブチルケトン60部、2-ブタノール20部および2-エトキシエタノール10部からなる混合溶媒に溶解し、コーティング用組成物(i-2)を調整した。

## 【0093】

(第2層用組成物) 水分散型コロイダルシリカ分散液(日産化学工業(株)製スノーテックス30 固形分濃度30重量%)100部に酢酸20部を加えて攪拌し、この分散液に氷水浴で冷却下メチルトリメトキシシラン122部を加えた。この混合液を25℃で1時間攪拌して得られた反応液に、参考例10で得られたテトラエトキシシラン加水分解縮合物溶液(Y)50部および硬化触媒として酢酸カリウム1部を氷水冷却下で混合し、イソプロパノール408部で希釈してコーティング用組成物(ii-2)を得た。

## 【0094】

0.5mm厚のPC樹脂製シート上に、コーティング用組成物(i-2)をワイヤバーで塗布し、25℃で20分間静置後、120℃で30分間熱硬化させた

。第 1 層の膜厚は 3. 0  $\mu$ m だった。次いで、該シートの被膜表面上にコーティング用組成物 (i i - 2) をワイヤバーで塗布し、25℃で 20 分間静置後、110℃で 2 時間熱硬化させた。第 2 層の膜厚は 3. 5  $\mu$ m だった。得られた PC 樹脂成形体の評価結果を表 3 に示した。

【0095】

[実施例 3]

(第 1 層用組成物) 前記アクリル樹脂 (I I I) 7. 5 部をメチルエチルケトン 30 部、メチルイソブチルケトン 30 部、イソプロパノール 10 部および 2-エトキシエタノール 10 部からなる混合溶媒に溶解し、さらにこの溶液に参考例 9 で得られたメチルトリメトキシシラン加水分解縮合物溶液 (X) 10 部および参考例 10 で得られたテトラエトキシシラン加水分解縮合物溶液 (Y) 2. 5 部を添加して 25℃で 5 分間攪拌しコーティング用組成物 (i - 3) を調整した。

【0096】

(第 2 層用組成物) 水分散型コロイダルシリカ分散液 (日産化学工業 (株) 製 スノーテックス 30 固形分濃度 30 重量%) 60 部に蒸留水 15 部、酢酸 20 部を加えて攪拌し、この分散液に氷水浴で冷却下メチルトリメトキシシラン 146 部を加えた。この混合液を 25℃で 1 時間攪拌して得られた反応液に、参考例 10 で得られたテトラエトキシシラン加水分解縮合物溶液 (Y) 50 部および硬化触媒として酢酸ナトリウム 0. 2 部を氷水冷却下で混合し、イソプロパノール 9 部で希釈してコーティング用組成物 (i i - 3) を調製した。

【0097】

0. 5 mm 厚の PC 樹脂製シート上に、コーティング用組成物 (i - 3) をワイヤバーで塗布し、25℃で 20 分間静置後、120℃で 30 分間熱硬化させた。第 1 層の膜厚は 2. 0  $\mu$ m だった。次いで、該シートの被膜表面上にコーティング用組成物 (i i - 3) をワイヤバーで塗布し、25℃で 20 分間静置後、120℃で 2 時間熱硬化させた。第 2 層の膜厚は 7. 0  $\mu$ m だった。得られた PC 樹脂成形体の評価結果を表 3 に示した。

【0098】

[実施例 4]

(第1層用組成物) 前記アクリル樹脂 (I I I) 9部をメチルエチルケトン60部、イソプロパノール12部および2-エトキシエタノール14部からなる混合溶媒に溶解し、さらにこの溶液に参考例9で得られたメチルトリメトキシシラン加水分解縮合物溶液 (X) 5部を添加して25℃で5分間攪拌しコーティング用組成物 (i-4) を調製した。

#### 【0099】

(第2層用組成物) 水分散型コロイダルシリカ分散液 (日産化学工業 (株) 製 スノーテックス30 固形分濃度30重量%) 60部に蒸留水28部、酢酸20部を加えて攪拌し、この分散液に氷水浴で冷却下メチルトリメトキシシラン130部を加えた。この混合液を25℃で1時間攪拌して得られた反応液に、参考例10で得られたテトラエトキシシラン加水分解縮合物溶液 (Y) 90部および硬化触媒として酢酸ベンジルトリメチルアンモニウム4部を氷水冷却下で混合し、イソプロパノール172部で希釈してコーティング用組成物 (i i-4) を調製した。

#### 【0100】

透明な0.5mm厚のポリメチルメタクリレート樹脂製シート上に、コーティング用組成物 (i-4) をワイヤバーで塗布し、25℃で20分間静置後、100℃で30分間熱硬化させた。第1層の膜厚は2.0μmだった。次いで、該シートの被膜表面上にコーティング用組成物 (i i-4) をワイヤバーで塗布し、25℃で20分間静置後、100℃で2時間加熱し、さらに沸騰水に1時間浸漬して熱硬化させた。第2層の膜厚は4.0μmだった。得られたポリメチルメタクリレート樹脂成形体の評価結果を表3に示した。

#### 【0101】

#### 〔実施例5〕

(第1層用組成物) 前記アクリル樹脂 (I V) 8部をメチルエチルケトン30部、イソプロパノール6.5部および2-エトキシエタノール15部からなる混合溶媒に溶解し、次いでこの溶液に参考例9で得られたメチルトリメトキシシラン加水分解縮合物溶液 (X) 10部を添加して25℃で5分間攪拌し、コーティング用組成物 (i-5) を調製した。



## 【0 1 0 2】

(第2層用組成物) 水分散型コロイダルシリカ分散液(日産化学工業(株)製 スノーテックス30 固形分濃度30重量%) 90部に蒸留水9部、酢酸10部を加えて攪拌し、この分散液に氷水浴で冷却下メチルトリメトキシシラン136部を加えた。この混合液を25℃で1時間攪拌して得られた反応液に、参考例10で得られたテトラエトキシシラン加水分解縮合物溶液(Y) 30部および硬化触媒として酢酸カリウム2部を氷水冷却下で混合し、イソプロパノール170部で希釈してコーティング用組成物(i i - 5)を調製した。

## 【0 1 0 3】

0. 5mm厚のPC樹脂製シート上に、コーティング用組成物(i - 5)をワイヤバーで塗布し、25℃で20分間静置後、120℃で30分間熱硬化させた。第1層の膜厚は4.0μmだった。次いで、該シートの被膜表面上にコーティング用組成物(i i - 5)をワイヤバーで塗布し、25℃で20分間静置後、120℃で2時間熱硬化させた。第2層の膜厚は7.0μmだった。得られたPC樹脂成形体の評価結果を表3に示した。

## 【0 1 0 4】

## [実施例6]

(第1層用組成物) 前記アクリル樹脂(IV) 8部をメチルエチルケトン40部、メチルイソブチルケトン20部、エタノール5.2部、イソプロパノール14部および2-エトキシエタノール10部からなる混合溶媒に溶解し、次いでこの溶液に参考例9で得られたメチルトリメトキシシラン加水分解縮合物溶液(X) 10部を添加して25℃で5分間攪拌し、さらにかかる溶液にメラミン樹脂(三井サイテック(株)製サイメル303) 1部を添加して25℃で5分間攪拌し、コーティング用組成物(i - 6)を調製した。

## 【0 1 0 5】

(第2層用組成物) 水分散型コロイダルシリカ分散液(日産化学工業(株)製 スノーテックス30 固形分濃度30重量%) 100部に蒸留水12部、酢酸20部を加えて攪拌し、この分散液に氷水浴で冷却下メチルトリメトキシシラン134部を加えた。この混合液を25℃で1時間攪拌して得られた反応液に、参

考例 10 で得られたテトラエトキシシラン加水分解縮合物溶液 (Y) 20 部および硬化触媒として酢酸ナトリウム 1 部を加えイソプロパノール 200 部で希釈してコーティング用組成物 (ii-6) を調製した。

【0106】

0.5 mm 厚の PC 樹脂製シート上に、コーティング用組成物 (i-6) をワイヤバーで塗布し、25℃で20分間静置後、120℃で30分間熱硬化させた。第1層の膜厚は2.5 μm だった。次いで、該シートの被膜表面上にコーティング用組成物 (ii-6) をワイヤバーで塗布し、25℃で20分間静置後、120℃で2時間熱硬化させた。第2層の膜厚は5.0 μm だった。得られた PC 樹脂成形体の評価結果を表3に示した。

【0107】

[実施例 7]

(第1層用組成物) 前記アクリル樹脂 (VII) 10 部をメチルエチルケトン 40 部、メチルイソブチルケトン 30 部およびイソプロパノール 20 部からなる混合溶媒に溶解し、コーティング用組成物 (i-7) を調製した。

【0108】

(第2層用組成物) イソプロパノール分散型コロイダルシリカ分散液 (日産化学工業 (株) 製 IPA-ST-S 固形分濃度 25 重量%) 120 部に酢酸 20 部を加えて攪拌し、室温で蒸留水 72 部を 20 分間で滴下した。このようにして得られた分散液に氷水浴で冷却下メチルトリメトキシシラン 130 部を加えた。この混合液を 25℃で1時間攪拌して得られた反応液に、参考例 10 で得られたテトラエトキシシラン加水分解縮合物溶液 (Y) 30 部および硬化触媒として酢酸ナトリウム 2 部を氷水冷却下で混合し、イソプロパノール 130 部で希釈してコーティング用組成物 (ii-7) を調製した。

【0109】

0.5 mm 厚の PC 樹脂製シート上に、コーティング用組成物 (i-7) をワイヤバーで塗布し、25℃で20分間静置後、120℃で30分間熱硬化させた。第1層の膜厚は2.5 μm だった。次いで、該シートの被膜表面上にコーティング用組成物 (ii-7) をワイヤバーで塗布し、25℃で20分間静置後、1

20℃で1時間熱硬化させた。第2層の膜厚は5.0  $\mu$ mだった。得られたPC樹脂成形体の評価結果を表3に示した。

# 【0110】

## 〔実施例8〕

(第1層用組成物) 前記アクリル樹脂(VIII) 7.5部をメチルエチルケトン30部、メチルイソブチルケトン30部、イソプロパノール10部および2-エトキシエタノール10部からなる混合溶媒に溶解し、さらにこの溶液に参考例9で得られたメチルトリメトキシシラン加水分解縮合物溶液(X) 12.5部を添加して25℃で5分間攪拌しコーティング用組成物(i-8)を調整した。

# 【0111】

(第2層用組成物) 水分散型コロイダルシリカ分散液(日産化学工業(株)製スノーテックス30 固形分濃度30重量%) 100部に蒸留水12部、酢酸20部を加えて攪拌し、この分散液に氷水浴で冷却下メチルトリメトキシシラン130部を加えた。この混合液を25℃で1時間攪拌して得られた反応液にテトラメトキシシラン15.2部を加えた。この混合液を25℃で1時間攪拌し、硬化触媒として酢酸ナトリウム1部を加えイソプロパノール200部で希釈してコーティング用組成物(ii-8)を調製した。

# 【0112】

0.5mm厚のPC樹脂製シート上に、コーティング用組成物(i-8)をワイヤバーで塗布し、25℃で20分間静置後、120℃で30分間熱硬化させた。第1層の膜厚は2.5  $\mu$ mだった。次いで、該シートの被膜表面上にコーティング用組成物(ii-8)をワイヤバーで塗布し、25℃で20分間静置後、120℃で1時間熱硬化させた。第2層の膜厚は5.0  $\mu$ mだった。得られたPC樹脂成形体の評価結果を表3に示した。

# 【0113】

## 〔実施例9〕

0.5mm厚のPC樹脂製シート上に、前記コーティング用組成物(i-2)をワイヤバーで塗布し、25℃で20分間静置後、120℃で30分間熱硬化させた。第1層の膜厚は0.5  $\mu$ mだった。次いで、該シートの被膜表面上に前記

コーティング用組成物 (i i - 1) をワイヤバーで塗布し、25℃で20分間静置後、120℃で1時間熱硬化させた。第2層の膜厚は5.0  $\mu$ mだった。得られたPC樹脂成形体の評価結果を表3に示した。

【0114】

[実施例10]

(第1層用組成物) 前記アクリル樹脂 (V) 10部をメチルエチルケトン40部、メチルイソブチルケトン30部およびイソプロパノール20部からなる混合溶媒に溶解し、コーティング用組成物 (i - 9) を調製した。

0.5mm厚のPC樹脂製シート上に、コーティング用組成物 (i - 9) をワイヤバーで塗布し、25℃で20分間静置後、120℃で30分間熱硬化させた。第1層の膜厚は2.5  $\mu$ mだった。次いで、該シートの被膜表面上に前記コーティング用組成物 (i i - 1) をワイヤバーで塗布し、25℃で20分間静置後、120℃で1時間熱硬化させた。第2層の膜厚は5.0  $\mu$ mだった。得られたPC樹脂成形体の評価結果を表3に示した。

【0115】

[比較例1]

(第1層用組成物) 前記アクリル樹脂 (VI) 10部をメチルエチルケトン40部、メチルイソブチルケトン30部およびイソプロパノール20部からなる混合溶媒に溶解し、コーティング用組成物 (i - 10) を調製した。

0.5mm厚のPC樹脂製シート上に、コーティング用組成物 (i - 10) をワイヤバーで塗布し、25℃で20分間静置後、120℃で30分間熱硬化させた。第1層の膜厚は2.5  $\mu$ mだった。次いで、該シートの被膜表面上に前記コーティング用組成物 (i i - 1) をワイヤバーで塗布し、25℃で20分間静置後、120℃で1時間熱硬化させた。第2層の膜厚は5.0  $\mu$ mだった。得られたPC樹脂成形体の評価結果を表3に示した。なお、耐摩耗性および耐擦傷性については、試験の際コート層の一部が剥離したため測定できなかった。

【0116】

[比較例2]

(第2層用組成物) 水分散型コロイダルシリカ分散液 (日産化学工業 (株) 製

スノーテックス 30 (固形分濃度 30 重量%) 100 部に蒸留水 2 部、酢酸 20 部を加えて攪拌し、この分散液に氷水浴で冷却下メチルトリメトキシシラン 142 部を加えた。この混合液を 25℃で 1 時間攪拌し、酢酸ナトリウム 2 部を加えイソプロパノール 236 部で希釈してコーティング用組成物 (ii-9) を調製した。

0.5 mm 厚の PC 樹脂製シート上に、前記コーティング用組成物 (i-2) をワイヤバーで塗布し、25℃で 20 分間静置後、120℃で 30 分間熱硬化させた。第 1 層の膜厚は 2.5  $\mu$ m だった。次いで、該シートの被膜表面上にコーティング用組成物 (ii-9) をワイヤバーで塗布し、25℃で 20 分間静置後、120℃で 1 時間熱硬化させた。第 2 層の膜厚は 5.0  $\mu$ m だった。得られた PC 樹脂成形体の評価結果を表 3 に示した。

【0117】

〔比較例 3〕

(第 2 層用組成物) 氷水浴で冷却下メチルトリメトキシシラン 146 部、蒸留水 90 部、酢酸 20 部を混合し、該混合液を 25℃で 1 時間攪拌して得られた反応液にテトラメトキシシラン 71 部を加えた。この混合液を 25℃で 1 時間攪拌し、酢酸ナトリウム 2 部を加えイソプロパノール 173 部で希釈してコーティング用組成物 (ii-10) を調製した。

0.5 mm 厚の PC 樹脂製シート上に、前記コーティング用組成物 (i-2) をワイヤバーで塗布し、25℃で 20 分間静置後、120℃で 30 分間熱硬化させた。第 1 層の膜厚は 2.5  $\mu$ m だった。次いで、該シートの被膜表面上にコーティング用組成物 (ii-10) をワイヤバーで塗布し、25℃で 20 分間静置後、120℃で 1 時間熱硬化させた。第 2 層の膜厚は 5.0  $\mu$ m だった。得られた PC 樹脂成形体の評価結果を表 3 に示した。

【0118】

〔比較例 4〕

0.5 mm 厚の PC 樹脂製シート上に、直接前記コーティング用組成物 (ii-1) をワイヤバーで塗布し、25℃で 20 分間静置後、120℃で 1 時間熱硬化させた。この膜厚は 5.0  $\mu$ m だった。得られた PC 樹脂成形体の評価結果を

表 3 に示した。なお、耐摩耗性および耐擦傷性については、試験の際コート層の一部が剥離したため測定できなかった。

【0119】

【表1】

第1層											
アクリル樹脂											
	No.	構成モノマー モル比				配合量 (部)	アルコキシシラン加水分解物			メラミン 樹脂	膜厚 (μm)
		MMA	EMA	HEMA	MPTMS		構成アルコキシシラン 重量%		配合量 (部)		
							MTMOS	TEOS			
実施例 1	(I)	95			5	10					2.5
実施例 2	(II)	90			10	10					3.0
実施例 3	(III)	90		10		7.5	80	20	2.5		2.0
実施例 4	(III)	90		10		9	100		1		2.0
実施例 5	(IV)	70		30		8	100		2		4.0
実施例 6	(IV)	70		30		8	100		2	1	2.5
実施例 7	(VII)		80		20	10					2.5
実施例 8	(VIII)		80	20		7.5	100		2.5		2.5
実施例 9	(II)	90			10	10					0.5
実施例 10	(V)	100				10					2.5
比較例 1	(VI)	30			70	10					2.5
比較例 2	(II)	90			10	10					2.5
比較例 3	(II)	90			10	10					2.5
比較例 4	—					—					—

【0 1 2 0】

【表 2】

第2層							
	コロイダルシリカ		トリアルコキシシラン	テトラアルコキシシラン			膜厚 ( $\mu$ m)
	S-30	I P A - S T - S	MTMOS	TEOS	TMOS		
配合量 (部)	配合量 (部)	配合量 (部)	配合量 (部)	配合量 (部)			
実施例 1	30		64	6		5.0	
実施例 2	30		60	10		3.5	
実施例 3	18		72	10		7.0	
実施例 4	18		64	18		4.0	
実施例 5	27		67	6		7.0	
実施例 6	30		66	4		5.0	
実施例 7		30	64	6		5.0	
実施例 8	30		64		6	5.0	
実施例 9	30		64	6		5.0	
実施例 10	30		64	6		5.0	
比較例 1	30		64	6		5.0	
比較例 2	30		70			5.0	
比較例 3			72		28	5.0	
比較例 4	30		64	6		5.0	

【0 1 2 1】

なお、表 1 および表 2 中において、

- (1) MTMOS ; メチルトリメトキシシラン
- (2) TEOS : テトラエトキシシラン
- (3) TMOS : テトラメトキシシラン
- (4) S-30 ; 水分散型コロイダルシリカ分散液 (日産化学工業 (株) 製 ス



ノーテックス 30 固形分濃度 30 重量%、平均粒子径 20 nm)

(5) IPA-ST-S; イソプロパノール分散型コロイダルシリカ分散液 (日産化学工業 (株) 製 IPA-ST-S 固形分濃度 25 重量%、平均粒子径 10 nm)

を表し、トリアルコキシシランの重量部は  $\text{R Si O}_{3/2}$  に換算した値を示し、テトラアルコキシシランの重量部は  $\text{Si O}_2$  に換算した値を示す。

【0122】

【表3】

評価結果							
	基材	外観	耐摩耗性 $\Delta H$	耐擦傷性	密着性 (個)	耐熱水性 外観	耐熱水性 密着性 (個)
実施例 1	PC	良好	1.8	1	100	良好	100
実施例 2	PC	良好	1.6	1	100	良好	100
実施例 3	PC	良好	1.9	1	100	良好	100
実施例 4	PMMA	良好	1.7	1	100	良好	100
実施例 5	PC	良好	1.8	1	100	良好	100
実施例 6	PC	良好	1.9	1	100	良好	100
実施例 7	PC	良好	1.8	1	100	良好	100
実施例 8	PC	良好	1.8	1	100	良好	100
実施例 9	PC	良好	1.8	1	100	良好	100
実施例 10	PC	良好	1.8	1	100	良好	100
比較例 1	PC	良好	一部剥離	一部剥離	80	コート層剥離	-
比較例 2	PC	良好	2.5	1	100	良好	100
比較例 3	PC	良好	4.6	2	100	良好	100
比較例 4	PC	良好	一部剥離	一部剥離	0	コート層剥離	-

【0123】

【発明の効果】

本発明の透明プラスチック成形体は、外観、耐熱水性、密着性が良好で、特に耐摩耗性に優れ、従来に無い高いレベルで基材表面の摩耗を防ぐことができ、殊

に自動車用窓ガラスに好適に使用され、その奏する工業的效果は格別である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 外観、耐熱水性、密着性が良好で、基材表面に従来にない高いレベルの耐摩耗性を付与しうる表面が被覆された透明プラスチック成形体を提供する。

【解決手段】 透明プラスチック基材表面に、第1層として、塗膜樹脂の少なくとも50重量%がアクリル樹脂であって、且つ該アクリル樹脂は、特定のメタクリル酸誘導体の繰り返し単位を50モル%以上含むアクリル樹脂である塗膜樹脂を積層し、次いで、その上に第2層として、(A)コロイダルシリカ(a成分)、(B)トリアルコキシシランの加水分解縮合物(b成分)および(C)テトラアルコキシシランの加水分解縮合物(c成分)からなるオルガノシロキサン樹脂を熱硬化した塗膜層を積層してなることを特徴とする表面を保護された透明プラスチック成形体。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000215888]

1. 変更年月日

1995年 6月19日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

氏 名

帝人化成株式会社

